This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C09C 1/00, 1/36, C01B 21/076, 21/06, A61K 7/00, C08K 3/28, C09D 7/12, C09C 3/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/16022

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

21. Juli 1994 (21.07.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE94/00024

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1994 (12.01.94)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 00 720.1

14. Januar 1993 (14.01.93)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CARL AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; SCHLENK Frauhoferstrasse 3, D-90409 Nürnberg (DE). GFE GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE MBH [DE/DE]; Hoefener Strasse 45, D-90431 Nürnberg (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOCK, Hans, Joachim Viatisstrasse 127, D-90480 Nürnberg (DE). SATTELBERGER, Siegfried [DE/DE]; Elsa-Braendstroemstrasse 33, D-90431 Nürnberg (DE). FRIEDRICH, Bernd [DE/DE]; In der Au 29, D-90455 Nürnberg (DE).
- (74) Anwalt: HUFNAGEL, Walter; Bad Brueckenauer Strasse 19, D-90427 Nümberg (DE).
- (54) Title: METHOD OF PRODUCING GOLD- OR SILVER-COLOURED PIGMENTS OR PIGMENTS OF OTHER COLOURS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GOLD-, SILBER- ODER ANDERSFARBIGEN PIGMENTEN

(57) Abstract

The invention concerns a method of producing gold-coloured or silver-coloured pigments or pigments of other colours, the aim being to produce non-toxic, environmentally compatible pigments of these kinds. This aim is achieved by evaporating in a vacuum a titanium nitride, titanium oxynitride or titanium-alloy nitride film, a zirconium nitride, zirconium oxynitride or zirconium-alloy nitride film or a hafnium nitride, hafnium oxynitride or hafnium-alloy nitride film on to a substrate on which a solvent-soluble coating-release film has previously been applied. The nitride film is subsequently detached by dissolving the coating-release film, and the nitride film reduced to the particle size required for the pigment.

(57) Zusammenfassung

Die Ersindung bezieht sich auf ein Versahren zur Herstellung von gold-, silber- oder anderssarbigen Pigmenten. Die Aufgabe zur Herstellung derartiger nichttoxischer, bioverträglicher Pigmente wird dadurch gelöst, daß eine Titan-Titanoxi- oder Titanlegierungs-Nitridschicht, eine Zirkonium-, Zirkoniumoxi- oder Zirkoniumlegierungs-Nitridschicht oder eine Hafnium-, Hafniumoxi- oder Hafniumlegierungs-Nitridschicht im Vakuum auf einen Träger aufgedampst wird, auf den zuvor eine in einem Lösungsmittel lösliche Trennschicht aufgebracht worden ist, und daß danach durch Auflösen der Trennschicht die Nitridschicht abgelöst und auf die gewünschte Pigmentgröße zerkleinert

NSDOCID: <WO___9416022A1_I_>

<u>Verfahren zur Herstellung von gold-, silber- oder</u> <u>andersfarbigen Pigmenten</u>

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von gold-, silber- oder andersfarbigen Pigmenten nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Farben und Lacken mit gold- oder silberfarbigen Effekten Metallpigmente, insbesondere aus Aluminium oder Messing, einzusetzen. Dabei können verschiedene Goldtöne durch den Zinkgehalt im Messing eingestellt werden. Durch spezielle Behandlungsschritte können auch andere Farbtöne erzielt werden.

Bei diesen Pigmenten werden ein großes Reflexionsvermögen und hoher Glanz durch eine plättchenförmige Struktur der Pigmente erzielt, die jedoch nur erzeugt werden kann, wenn die Ausgangsstoffe in gewissem Maße verformbar sind. Das führt andererseits dazu, daß diese Stoffe nicht sehr hart sein dürfen, so daß ihre Verwendbarkeit stark eingeschränkt ist.

Es sind auch Produkte bekannt, die eine Goldfarbe durch Einfärben von Aluminiumpigmenten erzielen.

Neuere Entwicklungen basieren auf beschichteten Glimmerpigmenten oder auf mit Eisenoxid beschichteten Aluminium-

NSDOCID: <WO__9416022A1_I_>

. 2

metallurgischen Technik zur Herstellung von Gußstücken großer Festigkeit und Härte verwendbar ist.

Aus der DE-B- 1 160 831 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Titannitrid bekannt, das in äußerst feiner Verteilung anfällt und deshalb zur Herstellung von Formkörpern durch Pressen und anschließendes Sintern besonders geeignet ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Herstellung nichttoxischer, bioverträglicher gold-, silber- oder andersfarbiger Pigmente mit hohem Glanz und Reflexionsvermögen zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als Träger eine Kunststoffolie mit einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Trennschicht verwendet.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Nitridschicht auf plättchenförmige Teile mit einem mittleren Durchmesser von 0,8 μ m bis 100 μ m, vorzugsweise von 5 μ m bis 50 μ m, und mit einer Dicke von 0,02 μ m um bis 2 μ m, vorzugsweise von 0,1 μ m bis 1 μ m, zerkleinert wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Oberfläche der plättchenförmigen Pigmente in einem anschließenden Polierschritt geglättet.

Schließlich werden mit Vorteil die Nitride als Pigmente in lösungsmittelhaltigen oder wasserverdünnbaren Lacken oder

Durchmesser von 5 μm bis 50 μm und eine Dicke von 0,1 μm bis 1 μm haben.

Diese Nitride können als Pigmente in lösungsmittelhaltigen oder wasserverdünnbaren Lacken oder Farben, in Kosmetika oder in Kunststoffen eingesetzt werden.

Die Herstellung derartiger plättchenförmiger Titanlegierungsnitride erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt:

Es wird eine Titannitridschicht im Vakuum auf einen Träger, beispielsweise auf eine Kunststoffolie, aufgedampft, auf die zuvor eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Trennschicht aufgebracht worden ist. Diese Titannitridschicht ist eine sehr harte Schicht, die je nach Dauer des Prozesses eine der gewünschten plättchenförmigen Struktur entsprechende Dicke erreicht. Anschließend wird die Trennschicht mit dem Lösungsmittel aufgelöst, so daß die sehr harte Titannitridschicht leicht vom Träger abgelöst und auf den gewünschten mittleren Plättchendurchmesser zerkleinert werden kann, was bei der geringen Dicke problemlos möglich ist.

Zur Erhöhung des Reflexionsvermögens und des Glanzes der Pigmente kann deren Oberfläche in einem anschließenden Polierschritt geglättet werden.

Als Träger für die aufzudampfende Nitridschicht eignen sich insbesondere Folien aus Polyäthylen-Terephthalat, Polyazetat oder dgl..

Als in organischen Lösungsmitteln lösliche Trennschicht eignen sich insbesondere Materialien aus oder auf der

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Verfahren zur Herstellung von Titan-, Titanoxi- oder Titanlegierungsnitriden, von Zirkonium-, Zirkoniumoxi- oder Zirkoniumlegierungsnitriden oder von Hafnium-, Hafniumoxi- oder Hafniumlegierungsnitriden zur Verwendung als nicht-toxische, bioverträgliche gold-, silber- oder andersfarbige Pigmente, dadurch gekennzeichnet, daß eine Titan-, Titanoxi- oder Titanlegierungs-Nitridschicht, eine Zirkonium-, Zirkoniumoxi- oder Zirkoniumlegierungs-Nitridschicht oder eine Hafnium-, Hafniumoxi- oder Hafniumlegierungs-Nitridschicht im Vakuum auf einen Träger aufgedampft wird, auf den zuvor eine in einem Lösungsmittel lösliche Trennschicht aufgebracht worden ist, und daß danach durch Auflösen der Trennschicht die Nitridschicht abgelöst und auf die gewünschte Pigmentgröße zerkleinert wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger eine Kunststoffolie mit einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Trennschicht verwendet wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitridschicht auf plättchenförmige Teile mit einem mittleren Durchmesser von 0,8 μ m bis 100 μ m, vorzugsweise von 5 μ m bis 50 μ m, und mit einer Dicke von 0,02 μ m bis 2 μ m, vorzugsweise von 0,1 μ m bis 1 μ m, zerkleinert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

al Application No PCT/DE 94/00024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C09C1/00 C09C1/36 C08K3/28

CO9D7/12

C01B21/076 C09C3/04

C01B21/06

A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 $\,$ CO9C. CO1B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	10001200 00 00000
Х	US,A,3 032 397 (D. O. NIEDERHAUSER) 1 May 1962	1,3-5
	see column 1, line 1 - line 27; claims 1,4 see column 1, line 62 - column 2, line 72 see column 4, line 60 - line 62	
	see column 6, line 18 - line 29	
Y	see column 1, line 62 - line 72	1
Y	DATABASE WPI Week 845,	. 1
	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-027542	
	& JP,A,58 219 265 (TOYOTA MOTOR) 20 December 1983	
	see abstract	
	,	
	-/	

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E* earlier document but published on or after the international filing date L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report		
14 April 1994	28.04.94		
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern al Application No
PCT/DE 94/00024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US-A-3032397		NONE			
US-A-4168986	25-09-79	NONE			
EP-A-0370701	30-05-90	US-A- JP-A-	4879140 2173162	07-11-89 04-07-90	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: ales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00024

		C1/DE 94/00024		
C.(Fortsetzu	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	des Trails Des	r. Anspruch Nr.	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	iden leit Bet	. Albarda IVI.	
Y	US,A,4 168 986 (J. J. VENIS, JR.) 25. September 1979 siehe Anspruch 1		1	
A	DATABASE WPI Week 8345, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-811907 & JP,A,58 167 409 (YASUKAWA ELECTRIC MFG) 3. Oktober 1983 siehe Zusammenfassung	·		
A	EP,A,O 370 701 (DEPOSOTION SCIENCES) 30. Mai 1990 siehe Spalte 9, Zeile 15 - Zeile 18; Anspruch 1		1	
			,	
,			·	

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

1